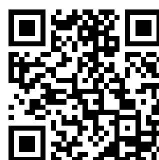
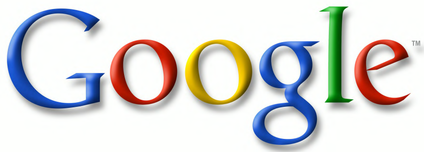



Google


UC-NRLF
B 2 868 661



Ueber Derivate des Indens.
Dibromindon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Marburg

eingereicht von

Emil Haselhoff
aus Wambel.

Marburg.
Druck von Joh. Aug. Koch.
1888.

Nachfolgende Arbeit wurde im Laufe der beiden letzten Semester in dem chemischen Institute der Universität Marburg angefertigt.

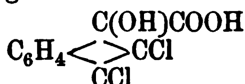
Ich fühle mich veranlasst, an dieser Stelle

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

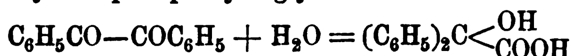
und ganz besonders Herrn Privatdocent Dr. **W. Roser** meinen wärmsten Dank für die vielen Ratschläge und die grosse Unterstützung, welche diese Herren mir haben zu Teil werden lassen, auszusprechen.

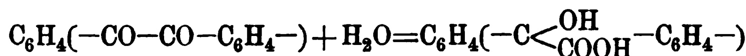
Beobachtungen, welche neue Gesetzmässigkeiten erkennen lassen und dabei zugleich noch zu neuen Verbindungen führen, erregen und verdienen auch unser Interesse in ganz besonderer Weise.

Eine derartige Beobachtung ist vor kurzem von Zincke und Frölich[1]) gemacht worden, als dieselben das Dichlor-β-Naphtochinon $C_6H_4(-CO-CO-CCl=CCl-)$ mit Alkali behandelten. Dabei geht dasselbe in eine Oxysäure



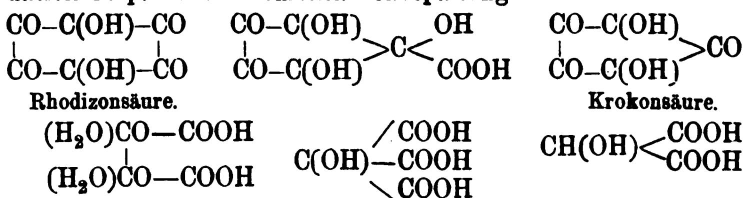
über. Dieses Verhalten entspricht dem des Benzils und des Phenanthrenchinons, welche bei der Einwirkung von Alkali in Diphenyl- resp. Diphenylenglycolsäure verwandelt werden:



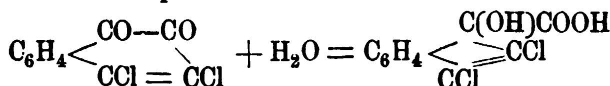


Man wurde nun darauf aufmerksam, dass alle α- oder Orthodiketone einer gleichen Reaction unterliegen, indem aus ihnen Oxysäuren entstehen. Dadurch wurden mehrere interessante Beobachtungen aufgeklärt. Die merkwürdige Umwandlung der Rhodizonsäure in Krokonsäure[2]), die der Dioxyweinsäure[3]) in Tartronsäure erklärt sich durch eine Veränderung der in der Rhodizonsäure und in der Dioxyweinsäure enthaltenen Diketongruppe in den Atomcomplex C(OH).COOH und durch

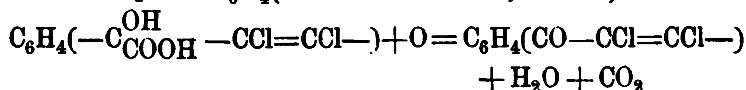
weitere Umwandlung der entstandenen Oxysäure durch Oxydation resp. durch Kohlensäureabspaltung:



Bei dem Dichlor-β-Naphtochinon ist ausser der Ueberführung desselben in eine Oxysäure nun aber weiter noch von besonderer Bedeutung, dass sich mit Leichtigkeit aus einem sechsgliederigen Ringe ein fünfgliederiger Kohlenstoffring, ein Indonaphtenderivat bildet:



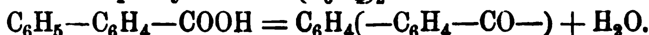
Die so entstehende Oxysäure, die Phenylendichloracetylenglycolsäure, geht bei der Oxydation in das Dichlorketoindonaphten $C_6H_4(—CO—CCl{=}CCl—)$ über:[1])



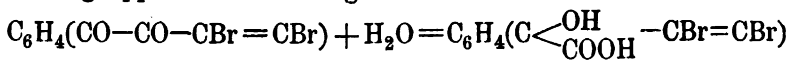
Derartige Bildungen von fünfgliederigen Kohlenstoffringen, wie bei der Umwandlung des Dichlor-β-Naphtochinons, des Phenanthrenchinons, der Rhodizonsäure, regten die Frage an, wie solche fünfgliederige Kohlenstoffringe enthaltende Verbindungen auf anderem Wege darzustellen sind.

Man konnte daran denken, das Dichlorketoindonaphten, welches Zincke und Frölich aus dem Dichlor-β-Naphtochinon gewonnen hatten, durch Wasserabspaltung aus einer Dichlorzimmtsäure zu gewinnen.

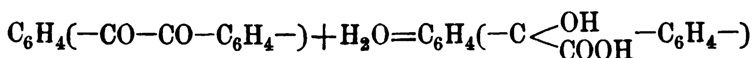
Es waren dahingehende Versuche schon in Angriff genommen, als Gräbe[4]) aus der Diphenylcarbonsäure $C_6H_5–C_6H_4COOH$ durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure das Diphenylenketon $(C_6H_4)_2CO$ darstellte:



Es konnte kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass man auf dieselbe Weise von der Dibromzimmtsäure $C_6H_5{-}CBr{=}CBr{-}COOH$ zum Dibromketoindonaphten $H_6C_4({-}CO{-}CBr{=}CBr{-})$ gelangen werde, denn die Dibromacetylengruppe bedingt in dem Dibrom-β-Naphtochinon ganz dasselbe Verhalten, wie das Phenylen in dem Phenanthrenchinon. Die folgenden Gleichungen mögen die vollkommene Gleichwertigkeit dieser Atomgruppen nochmals zeigen:

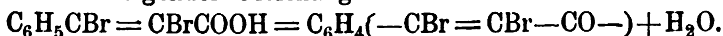


$$C_6H_4(CO{-}CO{-}CBr{=}CBr) + H_2O = C_6H_4(C{<}^{OH}_{COOH}{-}CBr{=}CBr)$$



$$C_6H_4({-}CO{-}CO{-}C_6H_4{-}) + H_2O = C_6H_4({-}C{<}^{OH}_{COOH}{-}C_6H_4{-})$$

W. Roser[5]) wurde durch diesen Gedankengang dazu veranlasst, die Dibromzimmtsäure $C_6H_5CBr{=}CBrCOOH$ der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure zu unterwerfen und erhielt dadurch in der That das Dibromketoindonaphten im Sinne folgender Gleichung:

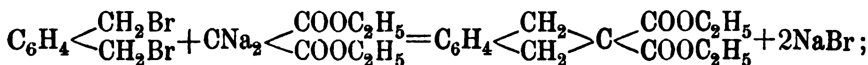


$$C_6H_5CBr{=}CBrCOOH = C_6H_4({-}CBr{=}CBr{-}CO{-}) + H_2O.$$

Ich unternahm auf Veranlassung des Herrn Dr. W. Roser die weitere Untersuchung dieses Körpers.

Wir kennen bis jetzt folgende drei Entstehungsweisen von Indonaphtenderivaten:

1. Baeyer und Perkin[6]) haben durch Umsetzung des Orthoxylylenbromids mit Natriummalonsäureäther eine Hydrindonaphtendicarbonsäure und weiterhin eine Monocarbonsäure erhalten



$$C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + CNa_2{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + 2NaBr;$$

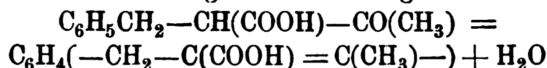
es wurde von ihnen für den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff wegen seiner Constitutionsanalogien einerseits zum Indol, andererseits zum Naphtalin der Name „Indonaphten" resp. „Hydrindonaphten" gewählt.

2. Wie das schon erwähnte Dichlor-β-Naphtochinon verhalten sich auch andere Naphtalinderivate; eine früher von Kronfeld[7]) durch Einwirkung von Brom auf eine wässer-

ige Lösung von Diamido-α-Naphtol erhaltene Verbindung wurde von Zincke und Gerland[8]) als $C_6H_4(CO{-}CBr_2{-}CO)$ erkannt; dieselbe steht zu einem Dibromketo-β-Naphtochinon $C_6H_4({-}CO{-}CO{-}CBr_2{-}CO{-})$ in der gleichen Beziehung, wie das Dibromketoindonaphten zum Dibrom-β-Naphtochinon:

$$C_6H_4({-}CO{-}CO{-}CBr_2{-}CO{-}) \longrightarrow C_6H_4({-}CO{-}CBr_2{-}CO{-})$$
$$C_6H_4({-}CO{-}CO{-}CBr = CBr{-}) \longrightarrow C_6H_4(CO{-}CBr = CBr{-})$$

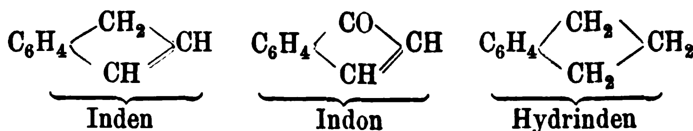
3. Ferner hat W. Roser[9]) eine von v. Pechmann[10]) als Dihydronaphtalincarbonsäure bezeichnete Verbindung, welche aus Benzylacetessigäther durch Wasserabspaltung gewonnen war, als Methylindonaphtencarbonsäure erkannt; dieselbe ist im Sinne folgender Gleichung entstanden:



$$C_6H_5CH_2{-}CH(COOH){-}CO(CH_3) =$$
$$C_6H_4({-}CH_2{-}C(COOH) = C(CH_3){-}) + H_2O$$

In der Reihe der Methanderivate sind ebenfalls Verbindungen bekannt, welche dem Indonaphten entsprechen, es sind die bereits oben erwähnte Krokonsäure und deren Abkömmlinge, sowie weiter noch die neuerdings von Hantzsch[11]) untersuchten Verbindungen aus Phenol. —

Um die Nomenclatur zu vereinfachen, gebrauche ich im Folgenden nach einem Vorschlage von Herrn Dr. W. Roser für das Indonaphten, dessen Ketoderivat und für das Hydrindonaphten die Bezeichnungen:



Bei der Untersuchung von Derivaten des Indonaphtens oder Indens ging ich von der Bibromzimmtsäure $C_6H_5CBr{=}CBr{\cdot}COOH$ aus; dieselbe wurde durch Addition von Brom an Phenylpropiolsäure dargestellt. Hierbei wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass sich zwei isomere Bibromzimmtsäuren bildeten, deren Entstehung ich später zu erklären versuchen werde.

Aus der Bibromzimmtsäure (Schmelzpunkt 100°) wurde bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure durch Wasserabspaltung das

Dibromindon $C_6H_4(—CO—CBr=CBr—)$

gewonnen, welches dann als Ausgangsprodukt für die Darstellung der folgenden Verbindungen diente:

Oxim des Dibromindons $C_6H_4(C(NOH)—CBr—CBr)$,
Oxim des Tribromindons $C_6H_3Br(C(NOH)—CBr=CBr)$
Tetrabromhydrindon $C_6H_4(CO—CBr_2—CBr_2)$
Tribromvinylbenzoesäure $C_6H_4<{COOH \atop CBr=CBr_2}$
Dibromdichlorhydrindon $C_6H_4(CO—CBrCl—CBrCl)$
Dichlorindon $C_6H_4(—CO—CCl=CCl—)$
Bromjodindon $C_6H_4(—CO—CBr=CJ—)$
Anilidobromindon $C_6H_4(CO—CBr=C(NHC_6H_5))$
Piperidobromindon $C_6H_4(CO—CBr=C(NC_5H_{10}))$
Bromketohydrindon $C_6H_4(CO—CHBr—CO)$
Chlorbromketohydrinden $C_6H_4(CO—CBrCl—CO)$
Dibromketohydrindon $C_6H_4(CO—CBr_2—CO)$

Ferner wurde das von Zincke und Frölich aus dem Amidonaphtol dargestellte

Dichlorindon $C_6H_4(—CO—CCl=CCl—)$,

welches auch aus der Phenylpropiolsäure durch Addition von Chlor und nachfolgender Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, zur Darstellung folgender Verbindungen verwertet:

Chlorbromindon $C_6H_4(—CO—CCl=CBr—)$
Anilidochlorindon $C_6H_4(CO—CCl=C(NHC_6H_5))$
Chlorketohydrindon $C_6H_4(CO—CHCl—CO)$.

Durch Umsetzung des Dichlorindons mit Natriummalonsäureäthyläther wurde eine Verbindung $C_{25}H_{14}O_5$ erhalten, deren Entstehung durch die Gleichung:

$$2C_9H_4Cl_2O+CNa_2(COOC_2H_5)_2=C_{25}H_{14}O_5+H_2O+2HCl+2NaCl$$

ausgedrückt werden kann und offenbar auf einen complicirten Reactionsverlauf zurückzuführen ist.

Bibromzimmtsäuren $C_6H_5CBr = CBr.COOH$.

Die Bibromzimmtsäure $C_6H_5CBr = CBrCOOH$, welche mir als Ausgangsprodukt für meine Untersuchungen dienen sollte, wurde aus der Phenylpropiolsäure $C_6H_5C{=}C{-}COOH$ durch Addition von Brom dargestellt. Dabei machte ich die zunächst überraschende Beobachtung, dass zwei isomere Bibromzimmtsäuren entstehen.

Zur Darstellung der Phenylpropiolsäure wählte ich folgenden Weg, den ich nach verschiedenen Versuchen als den zweckmässigsten erkannte. Anstatt von dem Zimmtsäuredibromid $C_6H_5CHBr{-}CHBrCOOH$ selbst auszugehen, wählte ich das Dibromid des Zimmtsäureäthyläthers $C_6H_5CHBr{-}CHBrCOOC_2H_5$. Letzteres lässt sich innerhalb kurzer Zeit bequem in grösserer Menge gewinnen, indem man den Zimmtsäureäthyläther mit dem gleichen Volumen Chloroform mischt und die berechnete Menge Brom unter Abkühlung langsam zugiebt. Das reine Additionsprodukt $C_6H_5CHBr{-}CHBrCOOC_2H_5$ wurde sodann, da es mir zugleich auch auf die Darstellung der bei 121° schmelzenden Monobromzimmtsäure ankam, mit zwei Molekülen Aetzkali in alkoholischer Lösung erwärmt, die beiden isomeren Monobromzimmtsäuren durch das Ammoniaksalz getrennt und die Monobromzimmtsäure $C_6H_5CH{=}CBrCOOH$ vom Schmelzpunkte 131° durch überschüssiges alkoholisches Alkali in Phenylpropiolsäure übergeführt.

Die Phenylpropiolsäure wurde in Chloroform gelöst, unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Abkühlung mit einem Molekül Brom versetzt und die Lösung nun zur Entfernung des Chloroforms verdunstet. Der Rückstand erstarrt schnell, ohne dass sich Bromwasserstoffsäure entwickelt. Das Reactionsproduct besteht aus einem Gemenge der beiden isomeren Bibromzimmtsäuren, welche bei 139° und 100° schmelzen. Die Trennung derselben gelingt auf folgende Weise.

Das Gemisch der beiden Säuren wird in wenig Chloroform gelöst und der erwärmten Lösung Petroleumäther bis zur bleibenden Trübung zugesetzt; sodann scheidet sich zunächst die in hellen Tafeln krystallisirende Säure vom Schmelzpunkte 139° aus und neben derselben weiter auch bald die bei 100° schmelzende Säure, welche in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Durch Wiederholung der Operation und ausserdem durch Aussuchen der Krystalle erreicht man nicht ganz leicht die vollkommene Trennung der beiden isomeren Bibromzimmtsäuren.

Durch die Analyse wurde die Isomerie der beiden entstehenden Körper erkannt.

Analyse der bei 139° schmelzenden Tafeln.

0,1997 gr. gaben 0,2468 gr. AgBr.

0,1601 gr. gaben 0,2059 gr. CO_2 und 0,0325 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_6Br_2O_2$	Gefunden
C	35.20	35.07
H	1.95	2.25
Br	52.28	52.58

Analyse der bei 100° schmelzenden Nadeln:

0,1015 gr. gaben 0,1249 gr. AgBr.

0,1684 gr. gaben 0,2179 gr. CO_2 und 0,0340 gr. H_2O

	Berechnet für $C_9H_6Br_2O_2$	Gefunden
C	35.29	35.28
H	1.95	2.24
Br	52.28	52.36

Beide Bibromzimmtsäuren sind in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, weniger leicht löslich in Petroleumäther und unlöslich in Wasser. Der Versuch, Salze derselben darzustellen, gelang nicht, weil sich dieselben leicht zersetzen und dabei ein sehr unangenehm riechendes Oel, wahrscheinlich ein Styrolderivat, liefern, auf dessen Untersuchung jedoch vorläufig verzichtet wurde. Auch der Versuch, die Säuren durch ihre Aether zu charakterisiren, wurde aufgegeben, da ein Versuch mit Methylalkohol nur flüssige Reactionsprodukte lieferte.

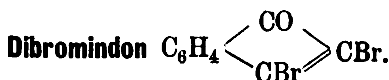
Handelt es sich bei der Verwendung der Bibromzimmtsäure nur darum, das Dibromindon zu gewinnen, so kann man sich die oben angegebene, etwas mühsame Trennung der beiden isomeren Bibromzimmtsäuren sparen, da sie gegen concentrirte Schwefelsäure ein sehr charakteristisches, verschiedenes Verhalten zeigen. Nur die bei 100° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Bibromzimmtsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure verändert und in das Dibromindon $C_6H_4(—CO—CBr{=}CBr—)$ übergeführt; von letzterem lässt sich die in Tafeln krystallisirende Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkte 139° sehr leicht trennen.

Bei der Entstehung der beiden isomeren Bibromzimmtsäuren aus der Phenylpropiolsäure ist wahrscheinlich die intermediäre Bildung eines Tetrabromids anzunehmen, welches aber sofort wieder Brom abspaltet und so die beiden Bibromzimmtsäuren liefert.

Zu dieser Annahme führen folgende Beobachtungen. Versetzt man nämlich die bei 139° schmelzende Bibromzimmtsäure in Chloroformlösung mit mehr als einem Moleküle Brom, lässt die Lösung verdunsten und krystallisirt den Rückstand, wie schon oben angegeben ist, aus einem Gemisch von Chloroform und Petroleumäther, so erhält man neben den Tafeln der Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkte 139° auch die schwach gelb gefärbten Nadeln der isomeren bei 100° schmelzenden Säure. Es hat hier also eine teilweise Umwandlung der ersten Säure in die bei 100° schmelzende Bibromzimmtsäure stattgefunden.

Versetzt man weiter aber die in Nadeln krystallisirende Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkte 100° in genau derselben Weise wie die isomere Säure mit Brom, so erhält man die Säure unverändert zurück.

Da also die Säure vom Schmelzpunkt 100° durch Brom nicht weiter verändert wird, wohl aber die isomere Säure, indem dieselbe in die bei 100° schmelzende Säure übergeht, so kann nicht die bei 100° schmelzende Säure als primäres Reactionsprodukt angesehen werden, sondern wir müssen die isomere Säure vom Schmelzpunkt 139° als solches auffassen.



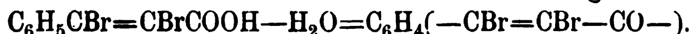
Die Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 100° löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit brauner Farbe auf, wobei sich ein intensiver Geruch bemerkbar macht. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheiden sich gelbe Flocken aus, welche abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Durch die Analyse wurde die so rein erhaltene Verbindung als Dibromindon $C_6H_4(—CO—CBr{=}CBr—)$ erkannt:

0,1218 gr. gaben 0,1594 gr. AgBr
0,2201 gr. gaben 0.3014 gr. CO_2 und 0,0347 gr. H_2O

	Berechnet für $C_9H_4Br_2O$	Gefunden
C	37.50	37.34
H	1.38	1.75
Br	55.55	55.68

Die Reaction verlief also nach der Gleichung:



$$C_6H_5CBr{=}CBrCOOH—H_2O{=}C_6H_4(—CBr{=}CBr—CO—).$$

Verarbeitet man ein Gemisch der beiden isomeren Bibromzimmtsäuren auf Dibromindon, indem man dasselbe mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt, so beobachtet man Bromwasserstoffentwickelung. Fällt man dann die Lösung durch Eingiessen in Wasser, filtriert und wäscht mit wenig Wasser nach, so scheidet sich beim Vermischen der schwefelsauren Lösung mit dem Waschwasser die Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkte 139° in feinen, hellen Täfelchen aus; der grösste Teil der letzteren bleibt jedoch bei dem Dibromindon und weiterhin bei dem Umkrystallisiren des letzteren in der alkoholischen Mutterlauge.

Das Dibromindon $C_6H_4(—CO—CBr = CBr—)$ bildet schöne, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 123°. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether und kann aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt wer-

den; es schmilzt unter Wasser, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und hat einen charakteristischen, an Chinon erinnernden Geruch. In seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften zeigt es grosse Aehnlichkeit mit der von Zincke und Frölich als Dichlorketoindonaphten beschriebenen Verbindung $C_6H_4(-CO-CCl=CCl-$.

Eines der Halogenatome in dem Dibromindon ist sehr leicht austauschbar. Ehe ich jedoch die durch solchen Austausch zu erhaltenden Verbindungen beschreibe, will ich diejenigen Beobachtungen mitteilen, welche die Verbindung als Keton und als ungesättigte Verbindung charakterisiren.

Es sind dieses Beobachtungen, welche von Zincke und Frölich in ganz derselben Weise auch schon an dem aus Amidonaphtol dargestellten Dichlorindon gemacht wurden.[1])



Man erhält das Oxim des Dibromindons, wenn man das Dibromindon in alkoholischer Lösung mit einer gleichen Menge salzsauren Hydroxylamins kurze Zeit kocht und die Lösung darauf mit Wasser versetzt. Es ist in Alkohol leicht löslich, während es sich in Wasser nicht löst. Es krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in seidenglänzenden, gelben Nadelbüscheln. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln wurde bei 198° gefunden, und die Verbindung durch eine Brombestimmung als $C_9H_5Br_2NO$ erkannt.

0,1062 gr. gaben 0,1307 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5Br_2NO$	Gefunden
Br	52.80	52.37

Das Oxim ist in concentrirter Schwefelsäure selbst beim Erwärmen unverändert löslich; beim Kochen mit Eisessig und concentrirter Salzsäure wird es nur sehr schwer

angegriffen und in Dibromindon zurückverwandelt. Acetylchlorid wirkt auch bei 150° nicht auf dasselbe ein.

In Natronlauge ist das Oxim des Dibromindons leicht löslich, es bildet sich dabei ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, welches in Natronlauge schwerer löslich ist, als in Wasser.



Tetrabromhydrindon $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CB_2 \end{matrix} > CBr_2$

Versetzt man das Dibromindon nach Zusatz von wenig Chloroform tropfenweise mit Brom im Ueberschuss, wodurch das Dibromindon in Lösung geht und verdunstet dann das Lösungsmittel, so erhält man Krystalle, welche sich durch die Analyse als Tetrabromhydrindon herausstellen.

0,1818 gr. gaben 0,3036 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_4Br_4O$	Gefunden
Br	71.42	71.06

Das Tetrabromhydrindon krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, farblosen, gut ausgebildeten Prismen, die unter Zersetzung bei 124° schmelzen. Es ist in Alkohol leicht löslich; Alkohol eignet sich aber nicht zum Umkrystallisiren dieser Verbindung, weil sich die alkoholische Lösung derselben beim Kochen gelb färbt, und das Dibromindon zurückgebildet wird.

Erwärmt man das Tetrabromhydrindon in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man ein Oxim, welches dem aus dem Dibromindon erhaltenen Oxim sehr ähnlich sieht. Dasselbe schmilzt bei 214°. Eine Analyse schien das Vorliegen eines Oxims des Tetrabromhydrindons zu beweisen; dieselbe ergab bei 0,0884 gr. 0,1421 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5Br_4NO$	Gefunden
Br	69.11	67.80

Später hat diese Verbindung nicht wieder genommen werden können; es bildet sich vielmehr stets das Oxim des

Dibromindons, wofür die bereits erwähnte leichte Umwandlung des Tetrabromhydrindons in Dibromindon eine genügende Erklärung giebt. Die Schmelztemperatur des Oxims des Dibromindons wurde jetzt auch je nach der Art des Erhitzens verschieden zwischen 198° und 214° beobachtet.

Der Versuch das Oxim des Tetrabromhydrindons durch Addition von Brom an das Oxim des Dibromindons zu gewinnen, führte nicht zum Ziele; es entsteht dabei nur ein Substitutionsprodukt des Oxims des Dibromindons, die Verbindung $C_9H_4Br_3NO$.



Uebergiesst man das Oxim des Dibromindons mit Brom und verdunstet den Ueberschuss, so erhält man das soeben erwähnte Substitutionsprodukt des Oxims des Dibromindons. Dasselbe ist in Eisessig schwerer löslich, als das Ausgangsprodukt; es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 217—218° liegt; beim Schmelzen färbt sich diese Verbindung dunkel und zersetzt sich unter Gasentwickelung.

Die Analyse deutet auf ein Oxim des Tribromindons hin:

0,1015 gr. gaben 0,1468 gr. AgBr.

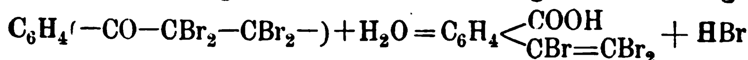
0,1233 gr. gaben 0,1301 gr. CO_2 und 0,1066 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3NO$	Gefunden
C	28.27	28.70
H	1.04	1.19
Br	62.92	61.54



Das Tetrabromhydrindon zeigt ebenso, wie dies Zincke und Frölich [1]) bereits von dem Tetrachlorhydrindon nachgewiesen haben, das Verhalten aller der Ketoverbindungen, welche in der Nachbarschaft des Carbonyls negative Atome

enthalten. Es tritt unter Aufnahme von Wasser sehr leicht eine Abspaltung des mit negativen Elementen belasteten Kohlenstoffatomes ein und im vorliegenden Falle noch sekundär die Abspaltung von HBr im Sinne der folgenden Gleichung:



$$C_6H_4(-CO-CBr_2-CBr_2-)+H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ CBr=CBr_2\end{matrix}+HBr$$

Um diese Umsetzung des Tetrabromhydrindons zu bewerkstelligen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Das Tetrabromhydrindon wurde unter Vermeidung längeren Erhitzens — da sich dasselbe dann, wie oben bereits erwähnt, leicht zersetzt — in kleinen Mengen in Alkohol gelöst und darauf diese Lösung in überschüssige Natronlauge eingetragen. Die rötlich gefärbte, alkalische Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure eine schwach gefärbte, flockige Fällung, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man erhält dadurch eine in gut ausgebildeten, rautenförmigen Tafeln krystallisirende Verbindung, welche als Tribromvinylbenzoesäure bezeichnet werden muss, wie folgende Analyse zeigt:

0,1272 gr. gaben 0,1883 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5Br_3O_2$	Gefunden
Br	62.33	62.99

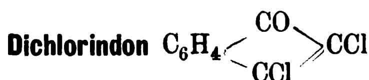
Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 196—198°. Die Säure ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich.

Es wurde versucht, an die Tribromvinylbenzoesäure noch Brom zu addiren und zu diesem Zwecke ihre Lösung in Chloroform mit überschüssigem Brom versetzt, es wurde indessen die unveränderte Tribromvinylbenzoesäure nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückerhalten.

Ebenso wie Brom an Dibromindon addirt werden kann, gedachte ich auch Chlor- und Bromwasserstoffsäure an Dibromindon zu addiren, indem ich die betreffenden Gase in eine Eisessiglösung des Dibromindons einleitete; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich jedoch in beiden Fällen das Dibromindon ohne jede Veränderung wieder aus.

Dibromdichlorhydrindon 

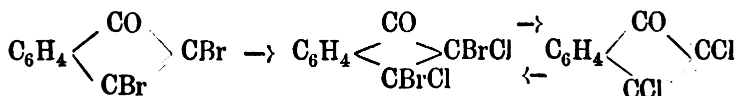
Leitet man trockenes Chlorgas in eine essigsaure Lösung von Dibromindon, so entsteht das Dibromdichlorhydrindon C_6H_4(—CO—CBrCl—CBrCl—), welches sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in weissen prismatischen Kryställchen abscheidet. In Chloroformlösung giebt das Dibromindon beim Einleiten von Chlor kein Additionsprodukt. Das Dibromdichlorhydrindon wurde von Zincke und Frölich[1]) bereits aus dem Dichlorindon durch Addition von Brom erhalten. Nach den äusseren Eigenschaften und dem Schmelzpunkte, welchen ich bei 131° bei schnellem Erhitzen beobachtete, während ich ihn bei langsamem Erhitzen auch schon bei 114° fand, sind die auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen identisch. — Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen wurden nebeneinander bestimmt und gleich gefunden. — Beim Schmelzen zersetzt sich die Verbindung; auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Dibromdichlorhydrindon findet unter Gelbfärbung Zersetzung statt; es bildet sich dabei das

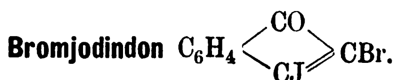
Dichlorindon 

welches in citronengelben Nadeln krystallisirt, bei 90° schmilzt und denselben chinonartigen Geruch hat, wie das Dibromindon.

Leichter noch findet diese Reduction des Dibromdichlorhydrindons zu Dichlorindon bei der Einwirkung von schwefliger Säure statt.

Es sind hierbei also die folgenden Uebergänge zu beobachten:



Bromjodindon 

Kocht man das Dibromindon mit überschüssigem Jodkalium einige Stunden in alkoholischer Lösung, so färbt sich die ursprünglich gelbrote Lösung unter Ausscheidung von Bromkalium zunächst etwas dunkler. Filtrirt man das Bromkalium ab, so scheiden sich aus der Lösung sehr bald kurze, zugespitzte, gelbrote Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt. Durch die Analyse wird die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung entsprechend C_9H_4BrJO festgestellt:

0,0706 gr. gaben 0,0824 gr. AgJ,AgBr

	Berechnet für C_9H_4BrJO	Gefunden
Br_2	49,51	47,76

es ist demnach in dem Dibromindon ein Atom Brom durch ein Atom Jod ersetzt. Das Bromjodindon zeigt den charakteristischen Geruch des Dibromindons nicht mehr. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol viel schwerer löslich als das Dibromindon.

Chlorbromindon 

Auf genau dieselbe Weise, wie das Bromjodindon aus dem Dibromindon erhalten worden ist, so wurde auch das Chlorbromindon aus Dichlorindon gewonnen. Es wurde nämlich das Dichlorindon in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Bromkalium am Kühler gekocht. Das Chlorbromindon entspricht in allen seinen Eigenschaften dem Dichlorindon; sein Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Wie später ausgeführt werden wird, erhält man bei der Einwirkung von Anilin auf die erwärmte alkoholische Lösung des Chlorbromindons dasselbe Anilinderivat, wie bei der Einwirkung von Anilin auf Dichlorindon selbst. Das Chloratom also, welches bei der Entstehung des Chlorbromindons

gegen ein Bromatom ausgetauscht wird, ist dasselbe, welches auch bei der Reaction des Dichlorindons mit Anilin austritt.

Es wurde wiederholt und unter verschiedenen Bedingungen sowohl mit Cyankalium, als auch mit Cyanquecksilber vergebens versucht, ein Halogenatom im Dibromid durch die Cyangruppe zu ersetzen, eine Umwandlung, welche offenbar grosses Interesse in Anspruch genommen hätte.

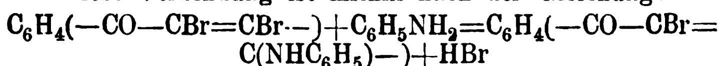


Ebenso, wie Zincke und Frölich[1]) aus dem Dichlorindon durch Einwirkung von Anilin ein Substitutionsprodukt erhalten haben, so kann man auch aus dem Dibromindon ein Anilinderivat darstellen. Man verfährt dabei auf folgende Weise. Die schwach erwärmte alkoholische Lösung des Dibromindons wird mit Anilin versetzt und dann kurze Zeit stehen gelassen; es scheidet sich alsdann ein Umsetzungsprodukt in hellroten, schönen Nadeln ab, dem ich nach einer Brombestimmung die Formel $C_{15}H_{10}OBrN$ zuschreiben muss:

0,0822 gr. gaben 0,0501 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}OBrN$	Gefunden
Br	26.66	25,93

Diese Verbindung ist mithin nach der Gleichung:



$$C_6H_4(-CO-CBr{=}CBr-) + C_6H_5NH_2 = C_6H_4(-CO-CBr{=}C(NHC_6H_5)-) + HBr$$

entstanden zu denken.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Anilinderivates des Dibromindons liegt bei 167—170°.



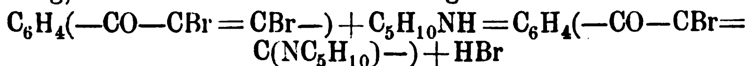
Wie mit der primären Base, dem Anilin, so setzt sich das Dibromindon auch mit einer sekundären Base, dem Piperidin, um.

Zur Darstellung des Piperidinderivates wurde wieder, wie oben bei der Darstellung des Anilinderivates, eine erwärmte alkoholische Lösung des Dibromindons mit überschüssigem Piperidin versetzt. Nach einigem Stehen wurde verdünnte Essigsäure hinzugefügt, um nicht verbrauchtes Piperidin zu binden und darauf das ausgefällte rote Reactionsprodukt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man die durch die Analyse:

0,1188 gr. gaben 0,0766 gr. AgBr.

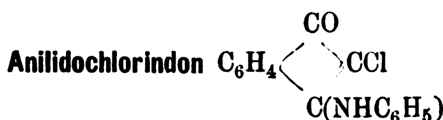
	Berechnet für $C_{14}H_{14}NOBr$	Gefunden
Br	27.39	27.43

als Piperidinderivat des Dibromindons festgestellte Verbindung, entstanden nach der Gleichung:



$$C_6H_4(—CO—CBr = CBr—) + C_5H_{10}NH = C_6H_4(—CO—CBr = C(NC_5H_{10})—) + HBr$$

in hellroten, schiefwinkligen Tafeln, welche sich bei 114° dunkel färben und bei 117° schmelzen. Das Piperidinderivat ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

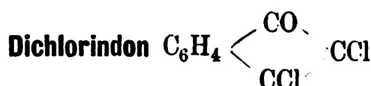


Anilidochlorindon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(NHC_6H_5)}\rangle CCl$

Das Anilinderivat des Dichlorindons, welches Zincke und Frölich[1]) aus dem Dichlorindon direct gewonnen haben, wird auch durch Umsetzung des oben beschriebenen Chlorbromindons mit Anilin erhalten, wie bereits früher erwähnt wurde.

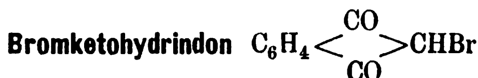
Zur Darstellung desselben lässt man die alkoholische Lösung der Bromchlorindons mit Anilin kurze Zeit stehen. Es scheiden sich dabei feine, rote Nadeln aus, deren Schmelzpunkt ihre Identität mit dem aus dem Dichlorindon bei der Einwirkung von Anilin gewonnenen Anilinderivat des Dichlorindons beweisen. Es ergiebt sich auch daraus der a priori wahrscheinliche Schluss, dass aus dem Dichlorindon bei der

Umsetzung mit Anilin dasselbe Halogenatom austritt, wie bei der Umsetzung mit Bromkalium, und die folgenden Versuche liefern weiter in Uebereinstimmung mit den von Zincke[1]) gemachten Beobachtungen den Beweis, dass das in der α-Stellung befindliche Halogenatom dasjenige ist, welches in der angegebenen Weise reagirt.



Das bereits öfters erwähnte Dichlorindon C_6H_4(–CO–CCl=CCl—), welches von Zincke und Frölich[1]) aus dem Amidonaphtol dargestellt und als Dichlorketoindonaphten bezeichnet worden ist, lässt sich, wie vorauszusehen war, in ganz derselben Weise aus der Phenylpropiolsäure gewinnen, wie das Dibromindon.

Löst man nämlich Phenylpropiolsäure in wenig Chloroform und leitet einige Zeit getrocknetes Chlorgas ein — dabei wird Chlorwasserstoffsäure frei —, so erhält man nach dem Verdunsten des Chloroforms ein Gemisch von verwachsenen Krystallen, welche in ein sehr unangenehm riechendes, ölförmiges Nebenprodukt eingebettet sind. Behandelt man diese Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man das Dichlorindon. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und durch die Prüfung des Schmelzpunktes (90°) als identisch mit dem von Zincke und Frölich erhaltenen Dichlorketoindonaphten nachgewiesen.



Durch die Einwirkung von Alkalien auf das Dibromindon erhält man das Bromketohydrindon. Bei der Darstellung desselben verfährt man auf folgende Weise.

Das Dibromindon wird, um es fein verteilt zu erhalten, zunächst in wenig Alkohol gelöst und dann schnell abgekühlt.

Hierauf wird verdünnte Natronlauge tropfenweise und langsam zugesetzt unter Umschütteln und Vermeiden des Erwärmens, bis sich alles gelöst hat — bei schnellem Zusetzen tritt leicht eine bleibende, dunkelgrüne Färbung auf, welche durch Nebenreactionen bedingt ist. — Nach längerem, etwa tagelangem Stehen wird verdünnte Salzsäure zugesetzt, worauf sich das Bromketohydrindon voluminös in kleinen, feinen, gelblich gefärbten Nädelchen abscheidet. Diese Verbindung ist in Alkohol leicht löslich; in Wasser löst sie sich wenig mit roter Farbe; ihr Schmelzpunkt liegt bei 109°. Die nachstehende Analyse berechtigt dazu, der Verbindung die Zusammmensetzung $C_9H_5O_2Br$ zuzuschreiben:

0,0934 gr. gaben 0,0780 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5O_2Br$	Gefunden
Br	35.55	35.53

Das Bromketohydrindon entspricht in seinen Eigenschaften, sowie auch in seiner leichten Veränderlichkeit dem Chloroxyindon $C_6H_4(—CO—CCl{=}C(OH)-)$, welches von Zincke und Frölich[1]) aus den Aminderivaten des Dichlorindons gewonnen wurde. Versucht man das Bromketohydrindon umzukrystallisiren, so erhält man höher schmelzende, schwer lösliche Verbindungen von wechselnden Schmelzpunkten (dieselben wurden zwischen 140°—220° beobachtet); eine einheitliche Verbindung konnte nicht isolirt werden, vielleicht liegen hier Condensationsprodukte vor.



Chlorketohydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CHCl$

Das von Zincke und Frölich[1]) auf dem Umwege durch die Aminderivate gewonnene Chloroxyindon kann auch direkt aus dem Dichlorindon dargestellt werden.

Zu diesem Zwecke löst man das Dichlorindon in wenig Alkohol, kühlt, um das Dichlorindon fein verteilt zu erhalten, schnell ab und löst dann wieder durch vorsich

tigen Zusatz von verdünnter Natronlauge. Aus dieser Lösung fällt verdünnte Salzsäure das Chloroxyindon ohne Nebenprodukte in kaum gefärbten Nädelchen, deren Schmelzpunkt ich übereinstimmend mit früheren Beobachtungen bei 117⁰ fand.

Bezüglich der Constitution der beiden vorerwähnten Verbindungen wirft sich die Frage auf, ob sie Hydroxyl- oder Ketoverbindungen sind; in ihren äusseren Eigenschaften sind sie den nachstehend beschriebenen Ketoverbindungen so ähnlich und weichen von den Dihalogenderivaten ab, dass man wohl berechtigt ist sich mehr zu der zweiten Auffassung hinzuneigen. —



Chlorbromketohydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CClBr$

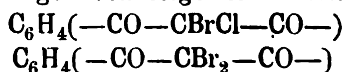
Leitet man nämlich in die essigsaure Lösung des Bromketohydrindons trockenes Chlor ein und lässt dann die Lösung verdunsten, so scheiden sich helle Krystallblättchen aus, welche bei 147⁰ schmelzen.



Dibromketohydrindon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CBr_2$

Ebenso erhält man nach dem Verdunsten der mit überschüssigem Brom versetzten essigsauren Lösung des Bromketohydrindons Krystalle in der Form glänzender Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 177⁰ liegt.

In den beiden zuletzt beschriebenen Körpern liegen offenbar Verbindungen von folgender Constitution vor:



$$C_6H_4(-CO-CBrCl-CO-)$$
$$C_6H_4(-CO-CBr_2-CO-)$$

welche Zincke und Gerland[8]) schon auf anderem Wege gewonnen haben, und deren Schmelzpunkte übereinstimmend mit den oben angegebenen Schmelzpunkten gefunden wurden.

Die Umwandlung des Bromketohydrindons in jene beiden Verbindungen ist ganz analog der des Chloroxyindons in Dichlorketohydrindons $C_6H_4(-CO-CCl_2-CO-)$, welche ebenfalls bereits von Zincke ausgeführt worden ist.

Die Constitution der von Zincke und Gerland[8]) erhaltenen Verbindung kann keine andere sein, als die angegebene; es muss demnach das in der β-Stellung befindliche Halogenatom des Dibromindons erhalten bleiben.

Einwirkung von Natriummalonsäureäthyläther auf Dichlorindon.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Dichlorindons $C_6H_4(-CO-CCl{=}CCl-)$ [1 Mol.] mit Natriummalonsäureäthyläther $CHNa(COOC_2H_5)_2$ [1 Mol.] und kocht längere Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald nach verschiedenen Farbenumschlägen — dunkelrot, violett, braun, hellgelb — eine krystallinische Masse aus.

Dieselbe ist in Alkohol unlöslich,; aus Eisessig krystallisirt sie in feinen, glänzenden, orangegelben Nädelchen, welche bei 194^0 schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Nädelchen mit schöner roter Farbe auf, welche sich selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade nicht ändert.

Die Verbindung enthält kein Chlor und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{25}H_{14}O_5$.

0,1052 gr. gaben 0,2967 gr. CO_2 und 0,0398 gr. H_2O
0,1117 gr. gaben 0,3091 gr. CO_2 und 0,0432 gr. H_2O

	Berechnet für $C_{25}H_{14}O_5$	Gefunden	
C	76,14	76.91	75.47
H	3.55	4.20	4.29

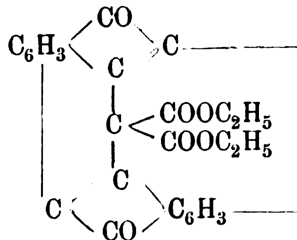
Die Entstehung des Körpers lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$2C_9H_4Cl_2O+CNa_2(COOC_2H_5)_2=C_{25}H_{14}O_5+2NaCl+2HCl+H_2O;$$

entspricht dieselbe der Reaction, so musste der Körper noch ein Säureäther sein, und, um zu der Säure zu gelangen, wurde derselbe der Einwirkung von alkoholischem Kali unterworfen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers wird derselbe durch alkoholisches Kali nur sehr schwer angegriffen und nach längerem Kochen konnte keine einheitliche Verbindung isolirt werden.

Die alkoholische Mutterlauge des Körpers $C_{25}H_{14}O_5$ enthält neben harzigen Produkten unverändertes Dichlorindon.

Versucht man sich eine Vorstellung von der Entstehungsweise des neuen Körpers zu machen, so gelangt man zu der Annahme, dass zunächst die beiden leicht austauschbaren Halogenatome zweier Moleküle Dichlorindon mit den Natriumatomen eines Moleküls Natriummalonsäureäthyläther austreten und weiter die beiden noch übrigbleibenden Chloratome sich mit zwei Wasserstoffatomen aus den Dichlorindonmolekülen unter Ringschliessung verbinden. Der so entstehenden Verbindung würde die Constitution



zukommen und durch Wasseraustritt aus derselben die oben beschriebene Verbindung $C_{25}H_{14}O_5$ entstehen.

Literaturangaben.

1) Untersuchungen über β-Naphtochinon. Th. Zincke und C. Frölich. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XX; 1265, 2053, 2890.

2) Zur Kenntnis der Krokonsäure und Leukonsäure. R. Nietzki und Th. Benckiser. Berichte XIX, 293.

3) Ueber dic Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols. A. Kekulé. Ann. d. Ch. 221, 230.

4) Ueber innere Kondensation der Diphensäure und der Orthodiphenylcarbonsäure. C. Graebe und Ch. Aubin. Berichte XX, 845.

5) Synthese von Indonaphtenderivaten. W. Roser. Berichte XX, 1273.

6) Ueber Derivate des Hydrindonaphtens. A. Baeyer und W. H. Perkin. Berichte XVII, 122.

7) Ueber die Einwirkung von Brom auf Amido-α-Naphtochinonimid. Kronfeld. Berichte XVIII; 720.

8) Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido-α-Naphtol. Th. Zincke und C. Gerland. Berichte XX; 1510, 3216.

9) Synthese von Indonaphtenderivaten. W. Roser. Berichte XX, 1574.

10) Synthese der Dihydronaphtoësäure. H. v. Pechmann. Berichte XVI, 516.

11) Spaltung von Benzolderivaten durch Chlor in alkalischer Lösung. A Hantzsch. Berichte XX; 2780.

